

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

-(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
6 septembre 2002 (06.09.2002)

PCT

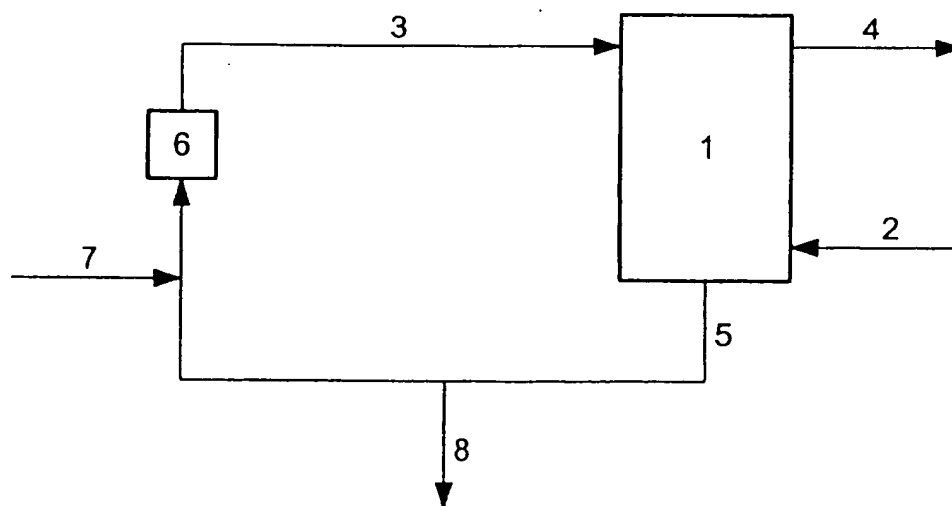
(10) Numéro de publication internationale
WO 02/068567 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : **C10G 27/12**
- (72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SCHOE-BRECHTS, Jean-Paul** [BE/BE]; Allée des Vignes, 7, B-1390 Grez-Doiceau (BE). **LOUIS, Chantal** [BE/BE]; Rue du Potaerdenberg, 312A, B-1070 Bruxelles (BE).
- (21) Numéro de la demande internationale : **PCT/EP02/01956**
- (22) Date de dépôt international : **22 février 2002 (22.02.2002)**
- (74) Mandataires : **VANDE GUCHT, Anne** etc.; Solvay (Société Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle, Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).
- (25) Langue de dépôt : **français**
- (26) Langue de publication : **français**
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (30) Données relatives à la priorité :
0102688 **26 février 2001 (26.02.2001)** **FR**
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME)** [BE/BE]; Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR DESULPHURIZING A HYDROCARBON MIXTURE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE DÉSULFURATION D'UN MÉLANGE D'HYDROCARBURES



(57) Abstract: The invention concerns a method for desulphurizing a hydrocarbon mixture containing sulphur compounds, comprising an oxidising step with hydrogen peroxide, acetic acid and an acid catalyst to oxidise the sulphur compounds, wherein the catalyst contains an acid solid selected among cation-exchanging resins having a pKa not more than 4, among silicon oxide based solids further containing a trivalent metal, and among inorganic solid particles whereon acid organic groups have been grafted such that the thus grafted particles have a pKa not more than 4.

[Suite sur la page suivante]

BEST AVAILABLE COPY



(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PII, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW; brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT,

BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

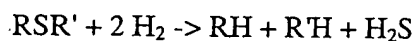
(57) Abrégé : Procédé de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés, comprenant une étape d'oxydation au moyen de peroxyde d'hydrogène, d'acide acétique et d'un catalyseur acide afin d'oxyder les composés soufrés, dans laquelle le catalyseur acide contient un solide acide choisi parmi les résines échangeuses de cations ayant un pKa inférieur ou égal à 4, parmi les solides à base d'oxyde de silicium contenant en outre un métal trivalent, et parmi les particules de solide inorganique sur lesquelles on a greffé des groupements organiques acides de telle façon que les particules ainsi greffées présentent un pKa inférieur ou égal à 4.

Procédé de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures

La présente invention concerne un procédé de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés, comprenant au moins une étape d'oxydation, dans laquelle on utilise, à titre d'oxydant, du peroxyde d'hydrogène, de l'acide acétique et un catalyseur acide, afin d'oxyder les composés soufrés.

Pour des raisons environnementales, les spécifications sur la teneur en soufre des carburants deviennent de plus en plus sévères. Ainsi, depuis l'an 2000, les teneurs maximales en soufre dans l'essence et le diesel, autorisées par l'Union Européenne, sont respectivement de 150 et 350 ppm en poids. A partir de 2005, ces limites tomberont à 50 ppm en poids. Des limitations sont également attendues pour le mazout de chauffage, pour lequel la spécification actuelle est de 2 000 ppm en poids de soufre.

Le procédé classique d'élimination du soufre des pétroles est basé sur la réaction d'hydrodésulfuration représentée par



où RSR' représente un composé soufré aliphatique ou aromatique.

Ce procédé connu présente certains inconvénients. Par exemple, le respect des nouvelles spécifications en soufre nécessite des conditions plus sévères d'hydrodésulfuration (excès d'hydrogène, plus haute température, plus haute pression, ...) et entraîne nécessairement une augmentation du coût des carburants. En outre, certains composés soufrés que l'on retrouve dans les coupes pétrolières, tels que les benzothiophènes et dibenzothiophènes substitués comme par exemple le 4-méthyldibenzothiophène et le 4,6-diméthyldibenzothiophène, sont très résistants à l'hydrodésulfuration. Le soufre qui y est présent est donc difficile à éliminer par cette voie.

Une alternative au procédé d'hydrodésulfuration basée sur l'oxydation des composés soufrés est décrite dans le document intitulé "DMSO extraction of sulfones from selectively oxidized fuels" qui a été publié dans "Symposium on General Papers Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, Inc., 217th National Meeting, American Chemical Society, Anaheim, CA, March 21-25, 1999". Il s'agit d'une oxydésulfuration au moyen de peroxyde d'hydrogène, d'acide acétique et d'acide sulfurique pour transformer les composés soufrés en

- sulfones correspondantes, suivie de traitements d'extraction pour éliminer les sulfones. L'acide sulfurique catalyse la formation de l'acide peracétique par réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'acide acétique.

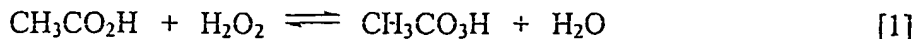
Cette alternative connue présente certains inconvénients car elle pourrait
 5 conduire à des pertes en acide sulfurique. D'une part, ces pertes pourraient résulter d'une solubilisation de H₂SO₄ dans la phase organique constituée essentiellement du carburant, ce qui conduirait à une éventuelle contamination du carburant par des résidus d'acide sulfurique, substance contenant du soufre, élément que l'on veut précisément éliminer. D'autre part, ces pertes pourraient
 10 résulter de réactions acido-basiques avec certains composés azotés présents dans le carburant, tels que les quinoléines et les acridines, ce qui conduirait à la formation de sulfates non susceptibles de catalyser la formation d'acide peracétique.

La présente invention vise à éviter les inconvénients précités et à fournir
 15 un procédé nouveau d'élimination du soufre dans les mélanges d'hydrocarbures qui permet de réduire significativement la teneur en soufre.

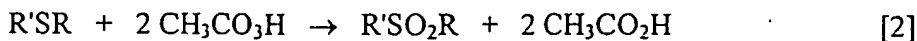
L'invention concerne dès lors un procédé de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés, comprenant une étape d'oxydation au moyen de peroxyde d'hydrogène, d'acide acétique et d'un
 20 catalyseur acide afin d'oxyder les composés soufrés, dans lequel le catalyseur acide contient un solide acide choisi parmi les résines échangeuses de cations ayant un pKa inférieur ou égal à 4, parmi les solides à base d'oxyde de silicium contenant en outre un métal trivalent, et parmi les particules de solide inorganique sur lesquels des groupements organiques acides sont greffés de telle
 25 façon que les particules ainsi greffées présentent un pKa inférieur ou égal à 4.

Par "pKa", on entend désigner $-\log K_a$ où K_a est la constante de dissociation de l'acide en milieu aqueux à 25 °C.

Dans le procédé de l'invention, le catalyseur acide est nécessaire pour accélérer la formation d'acide peracétique au départ de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique par la réaction [1]



30 L'acide peracétique ainsi formé est la substance qui oxyde les composés soufrés, notamment en sulfones correspondantes, selon la réaction [2]



Puisqu'à la suite de l'oxydation, l'acide acétique est reformé, le seul réactif qui est consommé dans ce procédé est le peroxyde d'hydrogène.

Dans le milieu réactionnel d'oxydation, on peut distinguer au moins deux phases: une phase organique constituée essentiellement du mélange
5 d'hydrocarbures et qui peut éventuellement contenir une partie de l'acide acétique et une partie de l'acide peracétique, et une phase aqueuse contenant essentiellement de l'eau, le peroxyde d'hydrogène, une partie de l'acide acétique et une partie de l'acide peracétique.

Un des éléments caractéristiques de l'invention réside dans l'utilisation
10 d'un solide comme catalyseur pour accélérer la formation de l'acide peracétique.

Dans une première configuration, le catalyseur solide peut être en contact avec les phases aqueuse et organique dans un milieu triphasique, la troisième phase étant solide et constituée du catalyseur solide. Le catalyseur peut par
15 exemple être utilisé en suspension dans le milieu réactionnel ou sous la forme d'un lit fixe. Dans les deux cas, le fait d'utiliser un solide présente l'avantage que le catalyseur peut être facilement séparé du milieu réactionnel et en particulier de la phase organique, par exemple par filtration lorsque le catalyseur est mis en suspension. De ce fait, on évite la contamination de la phase organique par le catalyseur.

20 Dans une deuxième configuration, le catalyseur peut être en contact avec la phase aqueuse uniquement, dans une cuve séparée, par exemple sous la forme d'une suspension, d'un lit fixe ou d'un lit fluide. Cette deuxième configuration présente comme avantage supplémentaire d'éviter des réactions secondaires entre le catalyseur et la phase organique, et en particulier les réactions acido-basiques
25 mentionnées plus haut.

Par "mélange d'hydrocarbures", on entend désigner tout produit contenant majoritairement des hydrocarbures combustibles tels que des paraffines, des oléfines, des composés naphténiques et des composés aromatiques. Il peut s'agir de pétrole brut ou d'un dérivé du pétrole obtenu par tout traitement de raffinage
30 connu. Le mélange d'hydrocarbures peut être choisi parmi les carburants pour voiture tels que l'essence ou le diesel, et parmi les combustibles domestiques comme par exemple le mazout de chauffage.

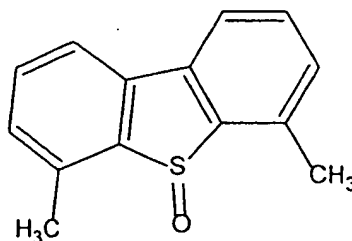
Par "composés soufrés" on entend désigner tous les composés présents dans le mélange d'hydrocarbures qui contiennent du soufre. Il s'agit en particulier
35 de benzothiophène, de dibenzothiophène et de leurs dérivés mono- ou

- 4 -

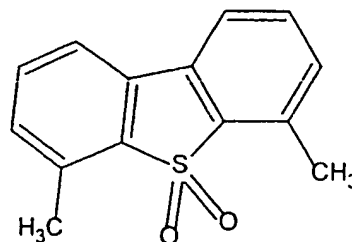
multisubstitués, plus spécifiquement le 4-méthyldibenzothiophène et le 4,6-diméthyldibenzothiophène.

Par "désulfuration" on entend désigner tout traitement permettant de réduire la teneur en soufre du mélange d'hydrocarbures.

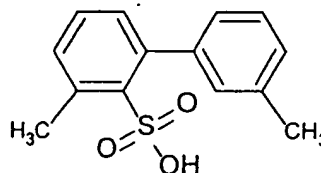
5 Les composés soufrés peuvent être oxydés par exemple en sulfoxydes, sulfones et acides sulfoniques correspondants. Dans le cas du 4,6-diméthyldibenzothiophène, le sulfoxyde correspondant présente la structure suivante



10 la sulfone correspondante présente la structure suivante



et l'acide sulfonique correspondant présente la structure suivante



Selon une première variante du procédé de l'invention, le catalyseur acide contient une résine échangeuse de cations ayant un pKa inférieur ou égal à 4. Le pKa est avantageusement inférieur ou égal à 3, en particulier à 2, de préférence à 0 et tout particulièrement inférieur ou égal à -1,74.

15 Dans cette première variante du procédé selon l'invention, la résine peut être choisie parmi les résines fluorées où l'on a substitué partiellement ou totalement les atomes d'hydrogène du squelette hydrocarboné par des atomes de fluor. Les résines totalement fluorées sont préférées. Les résines comportent de préférence en plus des groupements acides. Les groupements acides peuvent être
20 choisis parmi les groupements phénols, arsoniques, phosphoniques,

phosphiniques, séléniniques, sélénoniques, sulfiniques, sulfoniques et carboxyliques. Les groupements sulfoniques et/ou carboxyliques sont préférés. Les résines fluorées contenant des groupements sulfoniques donnent de bons résultats. Des structures types de résines fluorées portant des groupements sulfoniques sont décrites dans la publication de M. A. Harmer *et al*, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 7708-7715 et dans le Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1991, Volume 1, p. 970. On peut citer à titre d'exemple de résine fluorée ayant des groupements sulfoniques, les résines de la marque NAFION[®] de la société DUPONT. On peut également utiliser des résines fluorées ayant des groupements carboxyliques. Des structures types de résines fluorées portant des groupements carboxyliques sont décrites dans la publication de H. Ukihashi, CHEMTECH FEBRUARY 1980, 118-120 et dans le Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1991, Volume 1, p. 970. On peut citer à titre d'exemple les résines de la marque FLEMION[®] de la société ASAHI.

Dans cette première variante, le catalyseur acide peut être constitué de la résine seule ou il peut être constitué d'une matrice dans laquelle la résine est dispersée sous la forme de particules. La matrice est de préférence inorganique. Elle contient le plus souvent de la silice, de l'alumine, de la zircone ou de l'oxyde de titane. La silice pure est préférée. On peut citer à titre d'exemple le matériau NAFION[®] SAC 13 commercialisé par ALDRICH dont la synthèse est décrite dans la publication de M. A. Harmer *et al*, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 7708-7715.

La quantité de catalyseur acide mise en œuvre dans la première variante du procédé de l'invention doit être suffisante pour permettre une formation rapide de l'acide peracétique. Elle dépend de la teneur en sites acides du catalyseur acide solide et des concentrations en peroxyde d'hydrogène et en acide acétique de la phase aqueuse. La quantité de catalyseur acide est telle que le nombre de moles de protons provenant des groupements acides tels que les groupements carboxyliques et/ou sulfoniques, par kg de phase aqueuse avec laquelle le catalyseur est en contact, est généralement supérieur ou égal à 0,001, en particulier à 0,005 et tout particulièrement à 0,01. La quantité de catalyseur acide est le plus souvent telle que le nombre de moles de protons par kg de phase aqueuse est inférieur ou égal à 0,8, en particulier à 0,5 et tout particulièrement à 0,2. Des quantités de catalyseur acide qui conduisent à un nombre de moles de

protons par kg de phase aqueuse supérieur ou égal à 0,08 et inférieur ou égal à 0,1 donnent de bons résultats.

Selon une deuxième variante du procédé de l'invention, le catalyseur acide contient un solide à base d'oxyde de silicium qui contient en outre un métal trivalent. Le rapport molaire silicium/métal trivalent dans le solide est
5 généralement supérieur ou égal à 3, en particulier à 10. Ce rapport est habituellement inférieur ou égal à 200, en particulier à 175. Des valeurs supérieures ou égales à 12 et inférieures ou égales à 150 donnent de bons résultats. Le métal trivalent peut être choisi parmi le bore, l'aluminium, le
10 gallium et le fer. L'aluminium est préféré. Le solide est le plus souvent choisi parmi les zéolites, les argiles et les solides amorphes à base d'oxyde de silicium contenant en outre un métal trivalent, en particulier l'aluminium. Les formes protonées de ces solides sont préférées. Les zéolites de type H-ZSM-5, H-MOR, H-Bêta et H-Y ont donné de bons résultats. Les zéolites H-ZSM-5 et H-MOR
15 sont préférées. Par contre, les zéolites au titane donnent de mauvais résultats. Par conséquent, le solide à base d'oxyde de silicium utilisé dans cette variante du procédé selon l'invention est de préférence exempt de titane.

Dans cette deuxième variante du procédé de l'invention, le catalyseur acide peut être constitué du solide seul ou il peut être constitué du solide
20 comportant en plus des fonctionnalités organiques. Celles-ci peuvent être choisies parmi les groupements acides organiques sulfoniques et carboxyliques et parmi leurs mélanges.

La quantité de catalyseur acide mise en œuvre dans la deuxième variante du procédé de l'invention doit être suffisante pour permettre une formation rapide
25 de l'acide peracétique. Elle dépend de la teneur en sites acides du catalyseur acide solide et des concentrations en peroxyde d'hydrogène et en acide acétique de la phase aqueuse. La quantité de catalyseur acide est généralement telle que le nombre de moles de métal trivalent par kg de phase aqueuse avec laquelle le catalyseur est en contact, est supérieur ou égal à 0,001, en particulier à 0,005 et
30 tout particulièrement à 0,01. La quantité de catalyseur acide est habituellement telle que le nombre de moles de métal trivalent par kg de phase aqueuse est inférieur ou égal à 0,8, en particulier à 0,5 et tout particulièrement à 0,2. Des quantités de catalyseur acide qui conduisent à un nombre de moles de métal trivalent par kg de phase aqueuse supérieur ou égal à 0,08 et inférieur ou égal à
35 0,1 donnent de bons résultats.

Selon une troisième variante du procédé de l'invention, le catalyseur acide contient des particules de solide inorganique sur lesquelles on a greffé des groupements organiques acides tel que les particules ainsi greffées présentent un pKa inférieur ou égal à 4. Le pKa est avantageusement inférieur ou égal à 3, en particulier à 2, de préférence à 0 et tout particulièrement inférieur ou égal à -1,74.

Dans cette troisième variante, le solide inorganique peut être choisi parmi les oxydes de silicium, d'aluminium, de zirconium et de titane. L'oxyde de silicium est préféré.

Dans la troisième variante, les groupements organiques acides peuvent être choisis parmi les groupements aliphatiques, alicycliques, hétérocycliques ou aromatiques comportant une fonctionnalité acide. Les fonctionnalités acides peuvent être choisies parmi les fonctionnalités phénols, arsoniques, phosphoniques, phosphiniques, séléniniques, sélénoniques, sulfoniques, sulfoniques et carboxyliques. Les fonctionnalités sulfoniques et/ou carboxyliques sont préférées. Ces groupements peuvent contenir jusqu'à 18 atomes de carbone, en particulier jusqu'à 12 atomes de carbone, de préférence jusqu'à 6. Ils peuvent en outre contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène et/ou le fluor.

Dans la troisième variante, les groupements organiques acides peuvent être greffés sur les particules de solide inorganique par tout moyen connu adéquat, comme par exemple par le procédé décrit dans la publication de J. H. Clark *et al*, C.R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie/Chemistry 3 (2000) 399-404.

La quantité de catalyseur acide mise en œuvre dans la troisième variante du procédé de l'invention doit être suffisante pour permettre une formation rapide de l'acide peracétique. Elle dépend de la teneur en sites acides du catalyseur et des concentrations en peroxyde d'hydrogène et en acide acétique de la phase aqueuse. La quantité de catalyseur acide est généralement telle que le nombre de moles de protons provenant des groupements organiques acides par kg de phase aqueuse avec laquelle le catalyseur est en contact, est supérieur ou égal à 0,001, en particulier à 0,005 et tout particulièrement à 0,01. La quantité de catalyseur acide est habituellement telle que le nombre de moles de protons par kg de phase aqueuse est inférieur ou égal à 0,8, en particulier à 0,5 et tout particulièrement à 0,2. Des quantités de catalyseur acide qui conduisent à un nombre de moles de protons par kg de phase aqueuse supérieur ou égal à 0,08 et inférieur ou égal à 0,1 donnent de bons résultats.

Dans l'étape d'oxydation du procédé selon l'invention, le catalyseur est généralement mis en œuvre sous forme de particules, pouvant être obtenues par tout procédé connu. On pense aux formes de particules les plus diverses telles que notamment les poudres, les billes, les pastilles, les extrudés ou les structures en nids d'abeilles. La taille moyenne de ces particules dépend du type de mise en œuvre. Pour un procédé où le catalyseur est en suspension, la taille moyenne des particules est en général supérieure ou égale à 5 μm , plus particulièrement à 10 μm et tout particulièrement à 50 μm . La taille moyenne des particules est habituellement inférieure ou égale à 500 μm , plus particulièrement à 250 μm et tout particulièrement à 150 μm . Des tailles moyennes supérieures ou égales à 100 μm et inférieures ou égales à 125 μm conviennent particulièrement bien. Pour un procédé où le catalyseur est utilisé en lit fixe, la taille moyenne des particules est généralement supérieure ou égale à 0,5 mm, plus particulièrement à 1 mm et tout particulièrement à 2 mm. La taille moyenne des particules est couramment inférieure ou égale à 100 mm, plus particulièrement à 75 mm et tout particulièrement à 50 mm. Des tailles moyennes supérieures ou égales à 5 mm et inférieures ou égales à 30 mm conviennent particulièrement bien.

Dans le procédé selon l'invention, l'oxydation est généralement réalisée à une température supérieure ou égale à 0 °C, en particulier à 10 °C et de préférence à 20 °C. La température est habituellement inférieure ou égale à 100 °C, en particulier à 90 °C et tout particulièrement à 80 °C. Des températures de 25 à 70 °C conviennent bien.

Dans le procédé de l'invention, le peroxyde d'hydrogène est en général mis en œuvre dans la réaction d'oxydation sous forme d'une solution aqueuse. Avant mélange avec l'acide acétique, cette solution présente le plus souvent une concentration en peroxyde d'hydrogène supérieure ou égale à 1 % en poids, en particulier à 10 % en poids. La concentration en peroxyde d'hydrogène est couramment inférieure ou égale à 80 %, en particulier à 70 %. Une concentration de 30 à 60 % en poids convient bien.

La quantité de peroxyde d'hydrogène présente dans le milieu réactionnel d'oxydation dépend de la quantité de soufre présent dans le mélange d'hydrocarbures. Le rapport molaire entre le peroxyde d'hydrogène et le soufre est généralement supérieur ou égal à 1, en particulier à 2. Ce rapport est souvent inférieur ou égal à 5 000, en particulier à 3 000. Les rapports de 3 à 1 500 conviennent particulièrement bien.

Dans le procédé de l'invention, l'acide acétique est en général mis en œuvre dans la réaction d'oxydation sous forme d'une solution aqueuse.

Le rapport molaire entre l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène mis en œuvre dans le milieu réactionnel d'oxydation est généralement supérieur ou
5 égal à 0,01, en particulier à 0,1 et tout particulièrement à 0,25. Ce rapport est souvent inférieur ou égal à 4, en particulier à 2. Les rapports de 0,5 à 1,5 conviennent particulièrement bien.

La phase aqueuse qui entre en contact avec le mélange d'hydrocarbures est mise en œuvre en un volume tel que le rapport des volumes de cette phase
10 aqueuse et du mélange d'hydrocarbures assure une dispersion optimale des phases. Ce rapport est généralement inférieur ou égal à 0,5, en particulier à 0,3. Il est habituellement supérieur ou égal à 0,01, en particulier à 0,05. Des valeurs supérieures ou égales à 0,1 et inférieures ou égales à 0,25 sont préférées.

Dans le procédé selon l'invention, l'oxydation peut être réalisée à la
15 pression atmosphérique ou à une pression suratmosphérique. On préfère travailler à la pression atmosphérique.

L'oxydation peut être précédée d'une ou plusieurs étapes d'hydrodésulfuration. Elle peut également être suivie d'une ou plusieurs étapes de
20 séparation des composés soufrés oxydés. Ces séparations peuvent être effectuées de différentes manières : distillation, extraction au moyen de solvants, adsorption sur des solides, pyrolyse, hydrolyse acide ou basique et précipitation.

Le procédé selon l'invention peut être effectué en continu ou en discontinu.

Dans une forme de réalisation particulièrement avantageuse du procédé
25 selon l'invention, le procédé est effectué en continu en utilisant l'installation schématisée dans la figure. Dans cette installation, la réaction d'oxydation est effectuée dans la cuve 1 qui est alimentée en mélange d'hydrocarbures en pied de la cuve par la canalisation 2 et en solution de peroxyde d'hydrogène et d'acide peracétique en tête de la cuve par la canalisation 3. Dans la cuve 1, on distingue
30 deux phases: une phase organique constituée essentiellement du mélange d'hydrocarbures, et une phase aqueuse contenant notamment le peroxyde d'hydrogène et l'acide peracétique. Après oxydation, la phase organique oxydée qui est moins dense que la phase aqueuse est éliminée en tête de la cuve 1 par la canalisation 4 et elle peut être transférée à une unité de séparation des composés
35 soufrés oxydés. Après oxydation, la phase aqueuse contenant notamment le peroxyde d'hydrogène et l'acide acétique quitte la cuve 1 par la canalisation 5 et

est transférée dans la cuve 6, dans laquelle se trouve le catalyseur acide solide. Celui-ci reste enfermé dans la cuve 6. Dans celle-ci, le peroxyde d'hydrogène réagit avec l'acide acétique sous l'action du catalyseur acide solide pour reformer l'acide peracétique. Une solution aqueuse contenant l'acide peracétique ainsi reformé quitte la cuve 6 par la canalisation 3 pour rejoindre la cuve 1. On alimente le système en peroxyde d'hydrogène frais et éventuellement en acide acétique frais via la canalisation 7. Le système peut être purgé via la canalisation 8.

Exemple 1 (non conforme à l'invention)

On a utilisé une solution synthétique de benzothiophène (BT) et dibenzothiophène (DBT) dans le toluène pour simuler un mélange d'hydrocarbures contenant des dérivés soufrés. Les composés du type benzo- et dibenzothiophènes sont difficiles à éliminer par hydrodésulfuration et contribuent majoritairement à la teneur en S de certains produits pétroliers.

Dans un réacteur double enveloppe en pyrex équipé d'un agitateur à pales et surmonté d'un réfrigérant refroidi à -20°C , on introduit 80 g d'une solution de benzothiophène (BT, 5,249 g/kg) et de dibenzothiophène (DBT, 7,188 g/kg) dans le toluène, ce qui correspond à une teneur en S de 2 500 ppm en poids, 9,61 g d'acide acétique et 12,25 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 37,8 % en poids. Le mélange est agité pendant 1 h à 25°C puis pendant 4 h à 50°C .

Les teneurs en BT et DBT sont déterminées par chromatographie en phase vapeur après 5 h.

Après 5 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspondent à une teneur en S de 1 211 ppm poids.

Exemple 2 (non conforme à l'invention)

On reproduit les conditions de l'exemple 1 sauf que l'on introduit 0,21 g de H_2SO_4 à 97 %.

Après 5 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspondent à une teneur en S de 14 ppm poids.

Exemple 3 (conforme à l'invention)

On reproduit les conditions de l'exemple 1 sauf que l'on introduit 2,25 g de Nafion[®] NR 50 (billes 7-9 mesh, Aldrich).

Après 5 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspondent à une teneur en S de 107 ppm poids.

Exemple 4 (conforme à l'invention)

On reproduit les conditions de l'exemple 1 sauf que l'on introduit 2,25 g d'une zéolite H-ZSM-5 (Zeochem, CU Chemie Uetikon AG, ZEOCAT PZ-2/25 H, Si/Al = 17).

Après 5 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspondent à une teneur en S de 910 ppm poids.

Exemple 5 (conforme à l'invention)

On reproduit les conditions de l'exemple 1 sauf que l'on introduit 2,25 g d'une zéolite H-MOR (Zeochem, CU Chemie Uetikon AG, ZEOCAT FM-8/25 H, Si/Al = 12,5).

Après 5 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspondent à une teneur en S de 803 ppm poids.

Exemple 6 (conforme à l'invention)

On reproduit les conditions de l'exemple 1 sauf que l'on introduit 0,41 g de Dowex® 50 W X 8 (billes 20-50 mesh, H⁺-form, Fluka).

Après 5 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspondent à une teneur en S de 324 ppm poids.

Exemple 7 (conforme à l'invention)

On reproduit les conditions de l'exemple 1 sauf que l'on introduit 2,25 g de particules d'un solide inorganique (silice) greffé par des groupements organiques acides, obtenu en suivant la procédure décrite dans la publication de J. H. Clark et al, C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie/Chemistry 2000, 3, 399-404.

Après 5 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspondent à une teneur en S inférieure à 5 ppm poids.

Exemple 8 (conforme à l'invention)

L'étape d'oxydation a été effectuée sur du diesel de roulage hydrotraité dont la teneur en soufre est de 39 ppm en poids mesurée par fluorescence X. Une analyse par chromatographie en phase vapeur avec détection spécifique du soufre par émission atomique (AED) montre que les composés soufrés présents sont des dibenzothiophènes substitués, et plus particulièrement du 4,6-diméthyl-dibenzothiophène.

Dans un réacteur en Pyrex double enveloppe pourvu d'un agitateur à pales en verre et en polymère fluoré Teflon®, d'un point d'introduction d'azote, d'un réfrigérant maintenu à - 25 °C, d'un système d'addition de la solution de peroxyde d'hydrogène, on introduit successivement 12,475 g d'acide acétique glacial, 3,685 g de résine sulfonique Nafion® NR50 (billes 7-9 mesh, Aldrich), 132,565 g du diesel de roulage décrit plus haut et 16,00 ml d'une solution

- 12 -

aqueuse à 38 % en poids de peroxyde d'hydrogène. Le milieu est maintenu à 25 °C pendant 1 h puis est chauffé à 50 °C pendant encore 5 h. Les phases sont alors séparées et la phase organique est encore lavée par 3 fois 25 ml d'eau.

L'analyse de la phase organique par chromatographie en phase vapeur avec

- 5 détection spécifique du soufre indique une conversion totale des composés soufrés présents dans la charge pétrolière de départ.

Une colonne en verre de 0.4 mm de diamètre intérieur est remplie de 523 mg de gel de silice (silice grade Merck 60, hauteur du lit d'adsorbant = 8.7 cm).

41.662 g du diesel de roulage oxydé sont passés sur l'adsorbant. A la suite de

- 10 cette percolation, on récolte 40.627 g de diesel présentant une teneur en S déterminée par fluorescence X de 7 ppm pds.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés, comprenant une étape d'oxydation au moyen de peroxyde d'hydrogène, d'acide acétique et d'un catalyseur acide afin d'oxyder les composés soufrés, caractérisé en ce que le catalyseur acide contient un solide acide choisi parmi les résines échangeuses de cations ayant un pKa inférieur ou égal à 4, parmi les solides à base d'oxyde de silicium contenant en outre un métal trivalent et parmi les particules de solide inorganique sur lesquelles des groupements organiques acides sont greffés de telle façon que les particules ainsi greffées présentent un pKa inférieur ou égal à 4.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur acide contient une résine échangeuse de cations ayant un pKa inférieur ou égal à 4 et est choisi parmi les résines fluorées où l'on a substitué partiellement ou totalement les atomes d'hydrogène du squelette hydrocarboné par des atomes de fluor et qui comportent des groupements sulfoniques et/ou carboxyliques.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur acide contient des particules de résine qui sont dispersées dans une matrice inorganique.

4 - Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on utilise une quantité de catalyseur acide telle que le nombre de moles de protons provenant des groupements carboxyliques et/ou sulfoniques par kg de phase aqueuse avec laquelle le catalyseur est en contact, soit de 0,001 à 0,8.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur acide contient un solide à base d'oxyde de silicium contenant en outre de l'aluminium et dont le rapport molaire silicium/aluminium dans le solide est de 3 à 200, et en ce que le solide est choisi parmi les zéolites, les argiles et les solides amorphes à base d'oxyde de silicium contenant en outre de l'aluminium.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le solide comporte des fonctionnalités sulfoniques et/ou carboxyliques.

7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce qu'on utilise une quantité de catalyseur acide telle que le nombre de moles d'aluminium par kg de phase aqueuse avec laquelle le catalyseur est en contact, soit de 0,001 à 0,8.

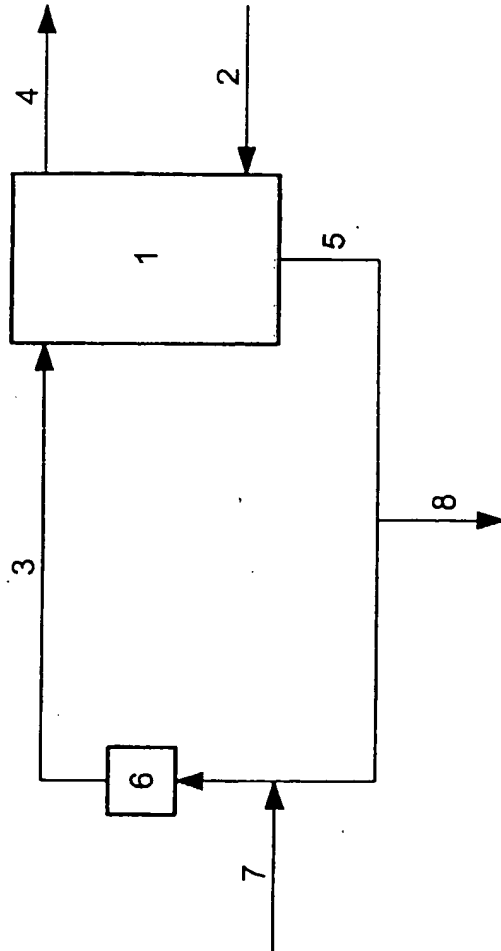
5 8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur acide contient des particules de solide inorganique sur lesquels des groupements organiques acides sont greffés de telle façon que les particules ainsi greffées présentent un pKa inférieur ou égal à 4, le solide inorganique étant de l'oxyde de silicium et les groupements organiques acides étant choisis parmi les groupements carboxyliques et/ou sulfoniques.

10 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise une quantité de catalyseur acide telle que le nombre de moles de protons provenant des groupements carboxyliques et/ou sulfoniques par kg de phase aqueuse avec laquelle le catalyseur est en contact, soit de 0,001 à 0,8.

15 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxydation est réalisée à une température de 0 à 100 °C et en mettant en œuvre une quantité de peroxyde d'hydrogène telle que, dans le milieu réactionnel d'oxydation, le rapport molaire du peroxyde d'hydrogène par rapport au soufre présent dans le mélange d'hydrocarbures soit de 1 à 5 000, une
20 quantité d'acide acétique telle que, dans le milieu réactionnel d'oxydation, le rapport molaire entre l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène soit de 0,01 à 4, et en ce qu'on met en contact un volume de phase aqueuse contenant essentiellement de l'eau, le peroxyde d'hydrogène, une partie de l'acide acétique et une partie de l'acide peracétique formé in situ avec le mélange d'hydrocarbures tel que le rapport des volumes de cette phase aqueuse et du mélange
25 d'hydrocarbures soit de 0,01 à 0,5.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxydation est précédée d'une ou plusieurs étapes d'hydrodésulfuration et en ce que l'oxydation est suivie d'une ou plusieurs étapes de séparation des composés soufrés oxydés.

- 1/1 -



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C10G27/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 01 32809 A (CAERS RAPHAEL FRANS IVO ; DAKKA JIHAD MOHAMMED (BE); CHU JOHN W (US) 10 mai 2001 (2001-05-10) page 14, ligne 8; revendications 9-11, 31, 32	1-11
A	GB 1 132 875 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 6 novembre 1968 (1968-11-06) le document en entier	1-11
A	US 5 114 434 A (DUBREUX BERNARD ET AL) 19 mai 1992 (1992-05-19) le document en entier	1-11

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/07/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, O

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10G27/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 32809 A (CAERS RAPHAEL FRANS IVO ; DAKKA JIHAD MOHAMMED (BE); CHU JOHN W (US) 10 May 2001 (2001-05-10) page 14, line 8; claims 9-11, 31, 32 ---	1-11
A	GB 1 132 875 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 6 November 1968 (1968-11-06) the whole document ---	1-11
A	US 5 114 434 A (DUBREUX BERNARD ET AL) 19 May 1992 (1992-05-19) the whole document -----	1-11
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div> </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27 June 2002</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">04/07/2002</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">De Herdt, O</div>

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0132809	A	10-05-2001	AU	2154301 A	14-05-2001
			WO	0132809 A1	10-05-2001
<hr/>					
GB 1132875	A	06-11-1968	DE	1545280 A1	27-11-1969
			FR	1472280 A	10-03-1967
			NL	6602260 A	24-08-1966
			US	3505210 A	07-04-1970
<hr/>					
US 5114434	A	19-05-1992	FR	2642766 A1	10-08-1990
			AT	89309 T	15-05-1993
			CA	2009217 A1	03-08-1990
			DE	69001555 D1	17-06-1993
			DE	69001555 T2	21-10-1993
			DE	381604 T1	17-01-1991
			DK	381604 T3	07-06-1993
			EP	0381604 A1	08-08-1990
			ES	2017902 T3	16-11-1993
			GR	90300146 T1	27-09-1991
			JP	1920258 C	07-04-1995
			JP	2240195 A	25-09-1990
			JP	6049871 B	29-06-1994
<hr/>					

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0132809	A	10-05-2001	AU	2154301 A	14-05-2001
			WO	0132809 A1	10-05-2001
<hr/>					
GB 1132875	A	06-11-1968	DE	1545280 A1	27-11-1969
			FR	1472280 A	10-03-1967
			NL	6602260 A	24-08-1966
			US	3505210 A	07-04-1970
<hr/>					
US 5114434	A	19-05-1992	FR	2642766 A1	10-08-1990
			AT	89309 T	15-05-1993
			CA	2009217 A1	03-08-1990
			DE	69001555 D1	17-06-1993
			DE	69001555 T2	21-10-1993
			DE	381604 T1	17-01-1991
			DK	381604 T3	07-06-1993
			EP	0381604 A1	08-08-1990
			ES	2017902 T3	16-11-1993
			GR	90300146 T1	27-09-1991
			JP	1920258 C	07-04-1995
			JP	2240195 A	25-09-1990
			JP	6049871 B	29-06-1994
<hr/>					

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2004043365
 PUBLICATION DATE : 12-02-04

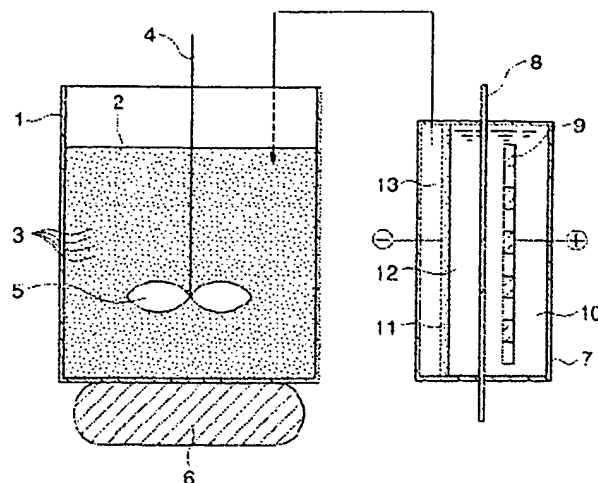
APPLICATION DATE : 12-07-02
 APPLICATION NUMBER : 2002203790

APPLICANT : RIKOGAKU SHINKOKAI;

INVENTOR : FURUTA TSUNETO;

INT.CL. : C07C407/00 C07C409/26 // C07B
 61/00 C25B 1/30

TITLE : METHOD FOR SYNTHESIZING
 PERACETIC ACID



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for simply synthesizing peracetic acid having difficulty in handling by using a solid acid as a catalyst.

SOLUTION: An inorganic peroxide is reacted with acetic acid using the solid acid 3 as the catalyst to synthesize peracetic acid. Since the catalyst is readily separated from peracetic acid because the catalyst is the solid acid and the reaction is advanced at a room temperature, an on-site synthesis is carried out. Especially when hydrogen peroxide is used as the inorganic peroxide and the hydrogen peroxide is electrochemically produced by an adjacent electrolytic cell 7, preservation and transportation of relatively dangerous hydrogen peroxide are not needed.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.